

AC



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 33 329 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 22 C 45/10

⑳ Aktenzeichen: 198 33 329.3
㉔ Anmeldetag: 24. 7. 1998
㉚ Offenlegungstag: 27. 1. 2000

DE 198 33 329 A 1

⑦① **Anmelder:**
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Dresden e.V., 01069 Dresden, DE

⑦② **Erfinder:**
Xing, Li Qian, 01069 Dresden, DE; Eckert, Jürgen,
Dr., 01139 Dresden, DE; Schultz, Ludwig, Prof. Dr.,
01474 Schönfeld-Weißig, DE; Löser, Wolfgang, Dr.,
01277 Dresden, DE

⑤⑤ **Entgegenhaltungen:**
US 57 35 975
Materials Science & Engineering A 226-228 (1997)
995-998;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Hochfeste Formkörper aus Zirkonlegierungen**

⑤⑦ Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochfeste quasikristalline Formkörper aus Zirkonlegierungen zu schaffen, die gegenüber den metallischen Gläsern eine höhere Festigkeit und eine verbesserte Stabilität bei Warmumformprozessen besitzen, ohne daß dadurch andere Eigenschaften, wie die Duktilität oder das Korrosionsverhalten wesentlich beeinträchtigt werden.

Erfindungsgemäß bestehen die Formkörper aus einem Werkstoff, der in seiner Zusammensetzung der Formel $Zr_a Ti_b Cu_c Ni_d Al_e$ entspricht, mit

$a = 100 - (b + c + d + e)$

$B = 3$ bis 15

$c = 15$ bis 30

$d = 5$ bis 12

$e = 6$ bis 12

$20 < b + c < 40$

(a, b, c, d, e in Atom-%). Dabei weist das Gefüge eine makroskopisch homogene Mikrostruktur auf, bestehend aus einer glasartigen Matrix und darin eingebetteten, mittels einer Wärmebehandlung im Bereich von 370 bis 450°C gebildeten quasikristallinen Teilchen mit Abmessungen im Nanometerbereich.

Derartige Formkörper sind als hochbeanspruchte Bauteile einsetzbar, z. B. in der Flugzeugindustrie, der Raumfahrt, der Fahrzeugindustrie, aber auch als Bauteile von Sportgeräten.

DE 198 33 329 A 1

Die Erfindung betrifft hochfeste Formkörper aus Zirkonlegierungen. Derartige Formkörper sind einsetzbar als hochbeanspruchte Bauteile z. B. in der Flugzeugindustrie, der Raumfahrt und der Fahrzeugindustrie, aber auch als Bauteile von Sportgeräten, wenn hohe Anforderungen an die mechanische Belastbarkeit, die Korrosionsbeständigkeit und die Oberflächenbeanspruchung insbesondere bei kompliziert geformten Bauteilen gestellt werden.

Bekannt ist, daß bestimmte mehrphasige metallische Werkstoffe durch rasche Erstarrung in einen metastabilen glasartigen Zustand überführt werden können (metallische Gläser), um vorteilhafte (z. B. weichmagnetische, mechanische) Eigenschaften zu erhalten. Meist sind diese Werkstoffe wegen der erforderlichen Abkühlrate der Schmelze nur mit geringen Abmessungen in mindestens einer Dimension z. B. als dünne Bänder oder Pulver herstellbar. Damit sind sie als massiver Konstruktionswerkstoff nicht geeignet (siehe z. B. T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180 (1994) 8–16).

Bekannt sind bestimmte Zusammensetzungsbereiche mehrkomponentiger Legierungen, in denen solche metallische Gläser auch in massiver Form, z. B. mit Abmessungen > 1 mm, durch Gießverfahren hergestellt werden können. Solche Legierungen sind z. B. Pd-Cu-Si, Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Zr-Cu-Ni-Al, La-Al-Ni-Cu (siehe z. B. T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180 (1994) 8–16 und W.L. Johnson in Mater. Sci. Forum Vol. 225–227, S. 35–50, Transtec Publications 1996, Switzerland) Bekannt sind insbesondere berylliumhaltige metallische Gläser mit Zusammensetzungen der chemischen Formel $(Zr_{1-x}Ti_x)_{a1}ETM_{a2}(Cu_{1-y}Ni_y)_{b1}LTM_{b2}Be_c$, die in Abmessungen > 1 mm hergestellt werden können (A. Peker, W.L. Johnson, US-PS 5 288 344). Dabei bezeichnen die Koeffizienten a₁, a₂, b₁, b₂, c, x, y die Elementanteile in Atom-% und ETM, LTM ein frühes bzw. spätes Übergangsmetall.

Weiterhin bekannt sind metallische Glas-Formkörper in allen ihren Dimensionen > 1 mm in bestimmten Zusammensetzungsbereichen der quinären Zr-Ti-Al-Cu-Ni-Legierungen (L.Q. Xing et al. Non-Cryst. Sol. 205–207 (1996) p. 597–601, presented at 9th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, Chicago, Aug. 27–Sept. 1, 1995; Xing et al. Mater. Sci. Eng. A 220 (1996) 155–161) und der pseudoquinären Legierungen (Zr, Hf)_a(Al, Zn)_b(Ti, Nb)_c(Cu_xFe_y(Ni, Co)_z)_d (DE 197 06 768 A1)).

Bekannt ist, daß eine Dispersion von Nanoteilchen in metallischen Gläsern eine erhöhte Festigkeit bewirken kann. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurde jedoch bisher nur bei dünnen Bändern mit Dicken < 100 µm und bei Pulverteilen erzielt, die für technische Anwendungen als massive Bauteile nicht geeignet sind. Bei bekannten massiven amorphen Metallen konnte eine kontrollierte Bildung von nanokristallinen Teilchen einer quasikristallinen Phase zur Festigkeitssteigerung nicht erreicht werden. Quasikristalline Phasen besitzen eine 5-zählige Symmetrie bei langreichweitiger Ordnung jedoch keine Translationssymmetrie (D. Shechtman, C.I. Lang, MRS Bulletin 22 (1997) p. 40–42).

Quasikristalline Werkstoffe mit nanokristalliner Mikrostruktur, die hohe Festigkeit und ausreichend gute Duktilität besitzen konnten bisher nicht hergestellt werden. Wegen ihrer Sprödigkeit werden quasikristalline Materialien bisher nicht als massive Werkstoffe, sondern lediglich als Beschichtung oder dünne Schichten verwendet (J.-M. Dubois, WE Heraeus Summer-School QUASIKRISTALLE, Chemnitz 1.–12.9.97, erscheint in "Introduction to Quasicrystals", eds. J.B. Suck et al., Springer Verlag). Aufgrund ihrer Gitterstruktur können quasikristalline Werkstoffe neben der hohen Festigkeit weitere herausragende physikalische Eigenschaften besitzen wie geringer Reibungswiderstand und Adhäsionsvermögen, hoher elektrischer Widerstand und negativer Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, niedrige Wärmeleitfähigkeit, starkes Absorptionsvermögen von sichtbarem Licht und Infrarotstrahlung. Daraus ergeben sich potentielle Anwendungen z. B. als Konstruktionsmaterial mit starker Oberflächenbeanspruchung, Sensorwerkstoff oder bei der Nutzung der Solarenergie (D.J. Srodelet, J.-M. Dubois, MRS Bulletin 22 (1997) p. 34–37).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochfeste quasikristalline Formkörper aus Zirkonlegierungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den genannten metallischen Gläsern eine höhere Festigkeit und eine verbesserte Stabilität bei Warmumformprozessen besitzen, ohne daß dadurch andere Eigenschaften, wie die Duktilität oder das Korrosionsverhalten, wesentlich beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird mit dem in den Patentansprüchen angegebenen hochfesten Formkörpern gelöst.

Die erfindungsgemäßen Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß diese aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung der Formel $Zr_xTi_yCu_zNi_dAl_e$ entspricht, mit

$$a = 100 - (b+c+d+e)$$

$$b = 3 \text{ bis } 15$$

$$c = 15 \text{ bis } 30$$

$$d = 5 \text{ bis } 12$$

$$e = 6 \text{ bis } 12$$

$$20 < b+c < 40$$

(a, b, c, d, e in Atom-%) und mit gegebenenfalls geringen, herstellungstechnisch bedingten Zusätzen und Verunreinigungen. Dabei weisen die Formkörper ein Gefüge mit einer makroskopisch homogenen Mikrostruktur auf, das aus einer glasartigen Matrix und darin eingebetteten, mittels einer Wärmebehandlung im Bereich von 370 bis 450°C gebildeten quasikristallinen Teilchen mit Abmessungen im Nanometerbereich besteht.

Zur Realisierung besonders vorteilhafter Eigenschaften sollte der Werkstoff eine Zusammensetzung mit b = 3 bis 8, c = 20 bis 30, d = 5 bis 10 und e = 8 bis 12, aufweisen.

Der Volumenanteil der gebildeten quasikristallinen Teilchen in der Matrix beträgt erfindungsgemäß 10 bis 95%, vorzugsweise 20 bis 50%. Die Größe der Teilchen liegt im Bereich von 0,5 bis 100 nm.

Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung können die Formkörper auch einer Warmverformung im Temperaturbereich von 350 bis 430°C unterworfen sein.

Zur Herstellung der Formkörper wird durch Gießen der Zirkoniumlegierungsschmelze in eine Kokille zunächst ein Formkörper mit glasartigem Gefüge hergestellt. Eine nachfolgende Wärmebehandlung dient zur kontrollierten Ausscheidung der quasikristallinen Teilchen. Die Temperatur und die Dauer der Wärmebehandlung können vom Fachmann leicht durch Bestimmung der Umwandlungstemperaturen mittels isochroner Aufheizung in einer DSC-Anlage und einer isothermen Versuchsserie hinsichtlich des Volumenanteils quasikristalliner Phase und der gewünschten Eigenschaften optimiert werden. Die Wärmebehandlung erfolgt vorteilhaft im Bereich unterhalb der Kristallisationstemperatur. Die Dauer der Wärmebehandlung hängt von der gewählten Glüh Temperatur ab.

Der Nachweis der quasikristallinen Teilchen und die Bestimmung der Korngröße in der amorphen Matrix kann über Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen. Der quasikristalline Volumenanteil kann mittels DSC aus dem Verhältnis der Umwandlungsenthalpien des wärmebehandelten im Vergleich zum erstarrten metallischen Zustand bestimmt werden.

schen Glas abgeschätzt werden.

Vorteilhaft ist es, wenn der Volumenanteil der gebildeten quasikristallinen Teilchen geringer als 50% ist. Die Abmessungen der quasikristallinen Teilchen liegen im Nanometerbereich. Sie können aber auch als Cluster mit quasikristalliner Ordnung im Subnanometerbereich vorliegen. Höhere Volumenanteile können zur Verringerung der Duktilität des Werkstoffes führen.

Die Erfindung ist nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Legierung mit der Zusammensetzung $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 8 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besitzt eine glasartige Struktur. Danach werden mit einer Wärmebehandlung bei 400°C während einer Dauer von etwa 40 min quasikristalline Nanoteilchen in der glasartigen Matrix erzeugt. Der Volumenanteil der dabei erzeugten Nanoteilchen wird aus der freigesetzten Wärmemenge zu $\approx 50\%$ abgeschätzt. Durch die Wärmebehandlung wird eine Steigerung der Festigkeit von 1500 MPa auf 1673 MPa bzw. der Bruchfestigkeit von 1669 MPa auf 1835 MPa erreicht. Der Elastizitätsmodul erhöht sich von 64 GPa auf 72 GPa. Die erreichbare Dehnung wird geringfügig von 3,7% auf 3,0% reduziert.

Der so erhaltene Formkörper kann falls erforderlich auch ohne wesentliche Eigenschaftverschlechterung warmverformt werden, beispielsweise bei 380°C mit ca. 300 MPa. Der Körper zeigt auch nach einer solchen Warmverformung ein quasikristallines nanostrukturiertes Gefüge und vergleichbare mechanische Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial.

Beispiel 2

Eine Legierung mit der Zusammensetzung $Zr_{59}Ti_3Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 8 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besitzt eine glasartige Struktur. Danach werden mit einer Wärmebehandlung bei 430°C während einer Dauer von etwa 5 min quasikristalline Nanoteilchen in der glasartigen Matrix erzeugt. Der Volumenanteil der dabei erzeugten Nanoteilchen mit Durchmessern 50–100 nm wird aus der freigesetzten Wärmemenge zu 60% abgeschätzt.

Beispiel 3

Eine Legierung mit der Zusammensetzung $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 8 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besitzt eine glasartige Struktur. Danach werden mit einer Wärmebehandlung bei 400°C während einer Dauer von etwa 40 min quasikristalline Nanoteilchen in der glasartigen Matrix erzeugt. Der Volumenanteil der dabei erzeugten Nanoteilchen mit Durchmessern < 1 nm wird aus der freigesetzten Wärmemenge zu $\approx 70\%$ abgeschätzt.

Patentansprüche

1. Hochfeste Formkörper aus Zirkonlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung der Formel $Zr_aTi_bCu_cNi_dAl_e$ entspricht, mit
 $a = 100 - (b + c + d + e)$
 $b = 3$ bis 15
 $c = 15$ bis 30

$d = 5$ bis 12

$e = 6$ bis 12

$20 < b + c < 40$

(a, b, c, d, e in Atom-%) und mit gegebenenfalls enthaltenen geringen, herstellungstechnisch bedingten Zusätzen und Verunreinigungen, und daß die Formkörper ein Gefüge mit einer makroskopisch homogenen Mikrostruktur aufweisen, das aus einer glasartigen Matrix und darin eingebetteten, mittels einer Wärmebehandlung im Bereich von 370 bis 450°C gebildeten quasikristallinen Teilchen mit Abmessungen im Nanometerbereich besteht.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff eine Zusammensetzung mit $b = 3$ bis 8, $c = 20$ bis 30, $d = 5$ bis 10 und $e = 8$ bis 12 aufweist.

3. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil der gebildeten quasikristallinen Teilchen in der Matrix 10 bis 95%, vorzugsweise 20 bis 50% beträgt.

4. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gebildeten quasikristallinen Teilchen eine Größe von 0,5 bis 100 nm besitzen.

5. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese einer Warmverformung im Temperaturbereich von 350 bis 430°C unterworfen worden ist.

- Leerseite -